

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 40 18 830 A 1

21 Aktenzeichen: P 40 18 830.2
22 Anmeldetag: 12. 6. 90
43 Offenlegungstag: 19. 12. 91

51 Int. Cl. 5:
C 09 B 5/62
C 09 B 59/00
C 09 D 7/12
C 09 D 17/00
C 09 D 11/02
C 09 K 11/06
G 01 N 33/531
G 01 N 21/62
C 07 K 15/28
D 21 H 21/28
H 01 L 21/02
H 01 L 21/70
// C 08 F 2/48, C 08 J 3/20

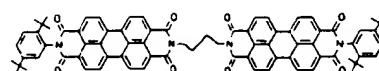
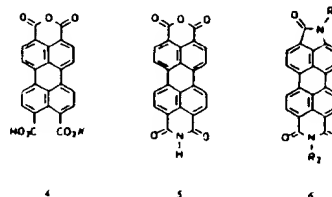
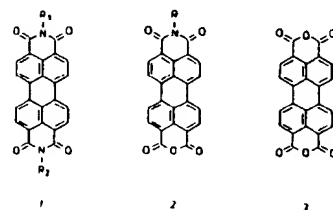
DE 40 18 830 A 1

71 Anmelder:
Langhals, Heinz, Prof. Dr., 8012 Ottobrunn, DE

72 Erfinder:
Langhals, Heinz, Prof. Dr., 8012 Ottobrunn, DE;
Kaiser, Harald, 8000 München, DE

54 Synthese und Verwendung von nicht-symmetrisch substituierten Perylen-Fluoreszenzfarbstoffen

57 Eine allgemeine Methode für die Darstellung von Perylenfarbstoffen, Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimiden, die an den Stickstoffen zwei unterschiedliche Substituenten tragen, wird beschrieben. Hierfür werden die synthetisch leicht zugänglichen symmetrischen Perylenfarbstoffe in die Imid-Anhydride überführt und mit primären Aminen zu den entsprechenden Bisimiden kondensiert. Anwendungen u. a. als Tracer in der Biochemie oder Polymerchemie werden beschrieben.



DE 40 18 830 A 1

Beschreibung

Wegen ihrer erstaunlich guten Eigenschaften als Fluoreszenzfarbstoffe wäre es von Interesse, die Perylenfarbstoffe allgemein als Tracer für biochemische, analytische und technische Zwecke (z. B. in der Polymerchemie) einzusetzen. Hierfür sollten sie eine reaktive Stelle besitzen, die ermöglicht, sie mit beliebigen Substraten zu verknüpfen, und sie sollten außerdem Gruppen tragen, die ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln oder in Wasser erhöhen. Schlüssel-Substanzen hierfür könnten die Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide (2) sein, die dann mit beliebigen primären Aminen zu Perylenfarbstoffen (1) kondensiert werden könnten, die zwei unterschiedliche Reste R tragen.

Die Perylenfarbstoffe werden üblicherweise durch Kondensation primärer Amine ($R_1-NH_2 = R_2-NH_2$) mit dem technisch gut zugänglichen Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (3) dargestellt¹⁾. Als Solvens wird für die Synthese bevorzugt Chinolin oder geschmolzenes Imidazol unter Zusatz von Hilfsstoffen wie Zinkacetat verwendet (siehe auch Lit.⁴⁻⁶⁾). Auf diesem Syntheseweg, der sehr hohe Ausbeuten an Farbstoffen liefert, sind aber präparativ nur symmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe (1, $R_1 = R_2$), nicht aber die Schlüssel-Substanzen 2 zugänglich — ein Unterschluß an Aminen führt fast ausschließlich zu einer Mischung aus dem entsprechenden Bisimid (1, $R_1 = R_2$) und nicht umgesetztem Ausgangsmaterial, dem Bisanhydrid (3). Die Verwendung einer Mischung von zwei unterschiedlichen Aminen ergibt i. allgem. nur ein schwer trennbares Gemisch an Perylenfarbstoffen, bei dem die unsymmetrischen Farbstoffe außerdem nur den kleineren Anteil ausmachen (vgl. auch Lit.^{15,16)}).

Von H. Tröster und Mitarbb.^{17, 18)} ist ein elegantes Verfahren zur Darstellung von 2 entwickelt worden. Hierbei wird die Schwerlöslichkeit des Monokaliumsalzes des Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrids (4) ausgenutzt, das direkt aus 3 durch eine genaue Einstellung des pH-Werts hergestellt werden kann. Diese Synthese läßt sich durch die Verwendung von Essigsäure noch weiter verbessern und vereinfachen (s. exp. Teil). 4 wird mit primären Aminen zu 2 kondensiert. Diese Synthese gelingt sehr gut bei wasserlöslichen aliphatischen Aminen und ist bei flüssigen, reaktiven und nicht zu stark hydrophoben aromatischen Aminen noch anwendbar. Sie versagt aber bei stark hydrophoben oder sterisch gehinderten Aminen, die wiederum für die Darstellung leichtlöslicher Perylenfarbstoffe wichtig sind (z. B. 2, R = 2,5-Di-tert-butylphenyl oder 2, R = 1-Hexylheptyl).

Wird als Alternative 4 zunächst mit Ammoniak zu 5 und dann mit dem betreffenden Amin zu 1, $R_1 = H$ umgesetzt, so gelingt eine Verseifung der Gruppe mit $R_1 = H$ weder unter basischen noch unter stark sauren Reaktionsbedingungen, auch nicht in konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Natriumnitrit, so daß 2 auf diesem Wege nicht zugänglich ist. Mit den Farbstoffen 1 mit $R_1 = H$ können aber unter basischen Bedingungen S_N2 -Reaktionen z. B. an aliphatischen Halogeniden ausgeführt werden, so daß auf diesem Wege Fluoreszenzmarkierungen an sterisch nicht gehinderten Halogeniden möglich sind (s. exp. Teil).

Von Y. Nagao und T. Misono¹⁹⁻²²⁾ wird eine einseitige Verseifung der symmetrischen Bisimide 1 zu den Monoimiden 2 mit konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur beschrieben. Unter den Reaktionsbedingungen besteht bei aliphatischen Resten grundsätzlich die Gefahr von Eliminierungsreaktionen. Sind die Reste R aromatisch, so versagt die Methode völlig, denn die Reste werden eher sulfoniert, als daß ein Carbonsäureimid gespalten wird (z. B. bei R = 2,5-Di-tert-butylphenyl in p-Stellung zum Stickstoff).

Eine einseitige basische Verseifung von 1 ist mit verschiedenen Basen, z. B. wäßrige KOH oder NaOH unter Verwendung diverser Lösungsvermittler wie 1,4-Dioxan oder THF, nach den an und für sich bekannten Verseifungsverfahren nicht möglich. Eine Verseifung gelingt allerdings zum Erstaunen glatt mit einer hohen Konzentration an KOH in tert-Butylalkohol. Wird die Reaktion mit einer sehr hohen Konzentration an KOH durchgeführt (10 g KOH in 100 ml tert-Butylalkohol), so erfolgt eine stufenweise Verseifung des Bisimids bis zum Tetracarboxylat des Bisanhydrids 3 (s. exp. Teil Methode I). Schwierig ist es lediglich, den richtigen Zeitpunkt für die partielle Verseifung abzuspannen. Dies ist z. B. durch eine dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion möglich. Verwendet man dagegen kleinere Konzentrationen an KOH (1 g KOH in 100 ml tert-Butylalkohol), so tritt zum Erstaunen ein blau gefärbtes Nebenprodukt gerade zu dem Zeitpunkt auf, wenn die Konzentration an Monoverseifungsprodukt 2 optimal ist (Methode II). Die Reaktion kann dadurch sehr leicht optisch verfolgt werden und sollte dann abgebrochen werden, wenn sich die Reaktionslösung blauschwarz verfärbt. Die geringe Menge des dann entstandenen Nebenprodukts kann durch Herauslösen mit Eisessig leicht entfernt werden. Eine weitere Reinigung von 2 erfolgt über das Dikaliumsalz, das durch Verseifung des Anhydrids durch wäßrige Kaliumcarbonatlösung entsteht. In konzentrierter Kaliumcarbonatlösung ist das Dikaliumsalz wegen des konzentrierten gleichionigen Zusatzes erstaunlich schwerlöslich. Es wird mit verd. Salzsäure wieder in das Anhydrid überführt. In diesem können Spuren von Kaliumsalzen schließlich zum Erstaunen über das entsprechende Triethylammoniumsalz entfernt werden — andere Triethylammoniumsalze sublimieren offensichtlich bei höheren Temperaturen aus dem Reaktionsprodukt. Bei allen Reinigungsoperationen müssen die Konzentrationen und Temperaturen so eingestellt werden, daß möglichst gut filtrierbare Niederschläge entstehen. Hierfür können allerdings günstige Bedingungen gefunden werden.

Mit der genannten Verseifungsmethode lassen sich (bevorzugt gut lösliche) Bisimide 1 sowohl mit aliphatischen, als auch mit aromatischen Substituenten verseifen. Die Frage, welcher dieser beiden Typen von Farbstoffen leichter verseift, läßt sich durch die Umsetzung des Farbstoffs 1 mit $R_1 = 2,5$ -Di-tert-butylphenyl, $R_2 =$ Ethyl klären. Bei dieser Substanz wird ganz bevorzugt der aromatische Rest gegenüber dem aliphatischen Rest abgespalten (Vergleich mit einer authentischen Probe).

Bei der Verseifungsreaktion mit geringen Konzentrationen KOH entsteht, wie bereits erwähnt, ein sehr polares, blaues Nebenprodukt, das durch eine chromatographische Filtration (Kieselgel/Essigester) abgetrennt werden kann. Das blaue Material läßt sich schließlich mit Aceton eluieren. Dieses wandelt sich langsam, in Gegenwart von Säure sehr schnell in eine rotviolette Substanz um. Die rotviolette Substanz läßt sich durch die Einwirkung von KOH in Methanol/DMSO bei 60°C in 10 min wieder in die blaue zurückverwandeln. Der

Extinktionskoeffizient der blauen Substanz ist verhältnismäßig klein [für den blauen Farbstoff aus 1, $R_1 = R_2 = 2,5$ -Di-tert-butylphenyl gilt in Aceton λ_{\max} (c) 520 nm sh, 604 (7460), 675 sh und aus 1, $R_1 = \text{Ethyl}$, $R_2 = 2,5$ -Di-tert-butylphenyl λ_{\max} (c) 628 nm (2570)] im Vergleich zum Extinktionskoeffizient der Perylenfarbstoffe (1, $R_1 = R_2 = 2,5$ -Di-tert-butylphenyl; $\epsilon = 95\,000^5$), und die Absorptionsbande ist ausgesprochen breit. Dies läßt auf einen Charge-Transfer-Übergang schließen. Der blaue Farbstoff könnte dann ein Salz sein, daß durch den Angriff eines Nucleophils entstanden ist — die große Polarität der Substanz ist ebenfalls ein Indiz hierfür.

Die Ausbeute an der blauen bzw. rotvioletten Substanz läßt sich erstaunlicherweise bis auf 79% steigern, wenn als Medium statt KOH/tert-Butylalkohol die Mischung KOH/Methanol/DMSO verwendet wird. Aufgrund ihrer spektroskopischen Daten wird der rotvioletten Substanz die Struktur des Lactams 6 zugeordnet. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird ein Kohlenstoff des Ausgangsmaterials zur Überraschung als CO_2 abgegeben, das nach Ansäuern der Reaktionslösung quantitativ bestimmt werden kann (87%, gravimetrisch). Wird bei der Ringverengungsreaktion 1 mit $R_1 = 2,5$ -Di-tert-butylphenyl, $R_2 = \text{Ethyl}$ eingesetzt, so tritt die Reaktion zum Lactam bevorzugt an der Seite des aromatischen Substituenten ein. Dies entspricht auch der Bevorzugung des aromatisch substituierten Imids bei der Verseifung (s. o.). Eine Ringverengungsreaktion dieser Art ist z. Zt. nur von den Perylenfarbstoffen bekannt. Die strukturverwandten Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide ergeben unter den genannten Reaktionsbedingungen ausschließlich Verseifungsreaktionen. Dies unterstreicht nochmals die ungewöhnliche und überraschende Reaktion der Perylenfarbstoffe 1. Es ist zu vermuten, daß die Ringverengungsreaktion Ähnlichkeit mit der Lossen-Umlagerung hat — über weitere mechanistische Arbeiten wird an anderer Stelle berichtet werden.

Die Imid-Anhydride 2 können nun aufgrund der neu gefundenen Reaktion unter den für die Perylenfarbstoffe sonst üblichen Reaktionsbedingungen in die Farbstoffe 1 umgewandelt werden, die dann zwei verschiedene Reste R tragen. Für praktische Anwendungen ist z. B. der Farbstoff 1 mit $R_1 = 2,5$ -Ditertbutylphenyl und $R_2 = 2$ -Aminoethyl von Interesse, der mit biochemisch wichtigen Substraten verknüpft werden kann. Auf diesem Wege lassen sich auch bifluorophore Perylenfarbstoffe, wie z. B. 7 darstellen. Die neuen Synthesewege eröffnen für die Farbstoffe eine Vielzahl von Anwendungen, von denen Beispiele stichwortartig aufgeführt werden sollen: lichtechte Tracer für biochemische, medizinische, wissenschaftliche und technische Anwendungen, als Farbmittel und Pigmente, in hochempfindlichen analytischen Nachweisverfahren, in Szintillatoren, in optischen Lichtsammelsystemen wie Fluoreszenz-Solarkollektoren, in Kaltlichtquellen zur Licht-induzierten Polymerisation, als Fluoreszenzfarbstoffe für vielerlei technische Zwecke, als Lumiphore, und zur Erzeugung von Laserstrahlen.

Experimenteller Teil

N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid

Methode I: 7,7 g (10 mmol) N,N'-Di(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis-carboximid⁵) werden in 100 ml tert-Butylalkohol suspendiert und dann unter Rühren mit 10 g (150 mmol) 85 porz. festem KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten unter heftigem Rühren in 100 ml Eisessig gegossen. Es wird kurz erwärmt und anschließend mit 50 ml 2 N HCl versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, dreimal mit je 100 ml dest. Wasser gewaschen und bei 130°C im Trockenschrank getrocknet. Zur Reinigung über das Dikaliumsalz wird das Produkt mit 200 ml 10 proz. Kaliumcarbonatlösung 20 min unter Rückfluß gekocht (geringe Löslichkeit der Substanz durch konzentrierten gleichionigen Zusatz). Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird das Produkt über eine G-4 Glasfilternutsche abgesaugt und mit 10 proz. Kaliumcarbonatlösung gewaschen. Der Filterkuchen wird anschließend mit heißem dest. Wasser behandelt, wobei das Dikaliumsalz in Lösung geht. Spuren des unlöslichen Diimids werden durch Filtration abgetrennt, und die Lösung wird mit 2 N Salzsäure angesäuert. Das dunkelrote Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mehrfach mit dest. Wasser gewaschen, bei 130°C im Trockenschrank getrocknet und aus Toluol extraktiv⁵) umkristallisiert. — Ausb. 600 mg (10%).

Methode II: 4,0 g (5,2 mmol) N,N'-di(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis-carboximid⁵) werden in 100 ml tert-Butylalkohol suspendiert und dann unter Rühren mit 1,0 g (15 mmol) 85 proz. festem KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wird bis zum Einsetzen einer tiefblauen bis schwarzen Verfärbung unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten unter heftigem Rühren in ein Gemisch bestehend aus 100 ml Eisessig und 50 ml 2 N Salzsäure gegossen. Es wird kurz erwärmt und nach dem Abkühlen abgesaugt, zweimal mit je 100 ml Methanol gewaschen und bei 130°C im Trockenschrank getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz mit 200 ml Kaliumcarbonatlösung 20 min unter Rückfluß gekocht (geringe Löslichkeit der Substanz durch konzentrierten gleichionigen Zusatz). Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird das Produkt über eine G-4 Glasfilternutsche abgesaugt und mit 10 proz. Kaliumcarbonatlösung gewaschen. Anschließend wird noch zweimal mit 2 N HCl und dreimal mit dest. Wasser gewaschen. Das Produkt wird bei 130°C getrocknet, erneut in 100 ml dest. Wasser bei Siedetemperatur mit Triethylamin in Lösung gebracht (30 min) und dann filtriert. Das klare Filtrat wird mit 2 N HCl angesäuert und der Niederschlag filtriert, mit dest. Wasser mehrfach gewaschen, bei 130°C im Trockenschrank getrocknet und aus Toluol extraktiv⁵) umkristallisiert. — Ausb. 1,0 g (18%). — $R_F(\text{CHCl}_3) = 0,23$. — IR (KBr): $\nu = 2964\text{ cm}^{-1}$ (m), 1775 (s), 1733 (s), 1711 (s), 1668 (s), 1596 (s), 1580 (m), 1507 (w), 1406 (m), 1362 (s), 1324 (s), 1269 (w), 1249 (s), 1201 (w), 1180 (w), 1168 (w), 1153 (w), 1122 (w), 1023 (s), 810 (s), 650 (w), 500 (w). — UV (CHCl_3): λ_{\max} (lg ϵ) = 430 nm (3,4241), 455 (4,1900), 485 (4,6671), 522 (4,8889). — Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\max} = 528\text{ nm}$, 570. — $^1\text{N-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1,29$ [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1,32 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 7,00 [d, $J_{4',6'} = 2\text{ Hz}$, 1 Aromaten-H], 7,48 [dd, $J_{4',6'} = 2\text{ Hz}$, $J_{3',4'} = 8\text{ Hz}$, 1 Aromaten-H], 7,60 [d, $J_{3',4'} = 8\text{ Hz}$, 1 Aromaten-H], 8,70 [m, 8 H]. — MS (70 eV): m/z (%) = 579 (7,6%) [M^+], 564 (19) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 522

(100%) $[M^+ - C(CH_3)_3]$, 507 (11,4).

$C_{38}H_{29}NO_5$ (579,7)

Ber.:

5 C 78,74; H 5,04; N 2,42

Gef.:

C 78,71; H 5,01; N 2,42

N-(2-Methyl-5-tert-butylphenyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid

10 7,0 g (10 mmol) N,N'-Di(2-methyl-5-tert-butylphenyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4 : 9,10-biscarboximid²⁴) werden in 100 ml tert-Butylalkohol mit 10 g (150 mmol) 85 proz. festem KOH nach Methode I umgesetzt (30 min Reaktionszeit). — Ausb. 2,3 g (42%) dunkelrotes Pulver. — R_F ($CHCl_3$) = 0,14. — IR (KBr): $\nu = 3055\text{ cm}^{-1}$ (w), 2960 (m), 1772 (s), 1733 (s), 1711 (s), 1668 (s), 1619 (w), 1596 (s), 1579 (m), 1507 (m), 1405 (s), 1363 (s), 1325 (s), 1298 (w), 1278 (w), 1250 (w), 1202 (w), 1170 (w), 1154 (w), 1123 (m), 1024 (s), 855 (w), 810 (s), 739 (s), 652 (w). — UV ($CHCl_3$): λ_{\max} (lg ϵ) = 430 nm (3,7935), 455 (4,2802), 485 (4,7109), 522 (4,9185). — Fluoreszenz ($CHCl_3$): $\lambda_{\max} = 528, 570\text{ nm}$. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1,35$ [s, 9 H, $C(CH_3)_3$], 2,2 [s, 3 H, CH_3], 7,15 [s, 1 Aromaten-H], 7,35 [d, $J_{3,4'} = 9\text{ Hz}$, 1 Aromaten-H], 7,45 (d, $J_{3,4'} = 9\text{ Hz}$, 1 Aromaten-H], 8,71 [m, 8 H]. — MS (70 eV): m/z (%) = 579 (7,6) $[M^+]$, 564 (19) $[M^+ - CH_3]$, 522 (100) $[M^+ - C_4H_9]$, 507 (11,4).

20 $C_{35}H_{23}NO_5$ (537,6)

Ber.:

C 78,20; H 4,31; N 2,61

Gef.:

25 C 78,22; H 4,28; N 2,84

N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid

30 4,0 g (5,3 mmol) N,N'-Di(1-hexylheptyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4 : 9,10-biscarboximid⁶) werden analog zu Methode II in 100 ml tert-Butylalkohol gelöst und dann unter Rühren mit 1,00 mg (1,5 mmol) 85 proz. KOH versetzt. Die Lösung wird 20 min zum Sieden erhitzt und dann nach Eiskühlung mit 50 ml Eisessig gefolgt von 200 ml 2 N HCl sauer gestellt. Nach Stehenlassen über Nacht wird mit einer D-4-Glasfritte abgesaugt und mehrfach mit dest. Wasser gewaschen. Zweimal wird das Produkt mit 10 proz. Kaliumcarbonatlösung und dann mit 2 N HCl behandelt. Es wird in wäßriger Trethylaminlösung gelöst und mit 2 N HCl gefällt. Nach den Umfällungen wird aus Ethanol extraktiv⁵) umkristallisiert. — Ausb. 1,8 g (59%). — R_F ($CHCl_3$) = 0,52. — IR (KBr): $\nu = 2955\text{ cm}^{-1}$ (m), 2927 (s), 2856 (m), 1771 (s), 1734 (s), 1700 (s), 1660 (s), 1620 (w), 1595 (s), 1510 (w), 1460 (w), 1406 (s), 1357 (m), 1320 (s), 1268 (w), 1249 (m), 1200 (w), 1175 (w), 1153 (w), 1142 (w), 1024 (m), 850 (w), 810 (s), 739 (s). — UV ($CHCl_3$): λ_{\max} (lg ϵ) = 430 nm (3,7466), 456 (4,2551), 485 (4,6811), 522 (4,8958). — Fluoreszenz ($CHCl_3$): $\lambda_{\max} = 528\text{ nm}$, 570. — 1H -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 0,80$ (t, 6 H, 2 CH_3), 1,25 (m, 16 H, 8 CH_2), 1,88 (m, 2 H, CH_2), 2,22 (m, 2 H, CH_2), 5,18 (m, 1 H, CH), 8,62 (m, 8 H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 163,7$ (s, C=O), 159,7 (s, C=O), 136,2 (s, C-3), 133,4 (d, C-2), 133,4 (s, C-9), 131,7 (s, C-3a), 131,5 (d, C-8), 129,4 (s, C-1a), 126,6 (s, C-9a), 126,4 (s, C-1b), 124,4 (s, C-6b), 123,8 (d, C-1), 123,0 (d, C-7), 118,9 (s, 12b), 55,0 (d, C-1'), 32,4 (t, C-2'), 31,8 (t, C-3'), 29,2 (t, C-4'), 27,0 (t, C-5'), 22,6 (t, C-6'), 14,0 (q, C-7') (vgl. Lit.²³). — MS (70 eV): m/z (%) = 573 (40,3) $[M^+]$, 404 (4,3), 391 (100), 347 (8,8), 319 (7,7).

45 $C_{37}H_{35}NO_5$ (755,1)

Ber.:

C 77,46; H 6,15; N 2,44

Gef.:

50 C 77,25; H 6,23; N 2,51

N-(1-Heptyloctyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid

55 4,05 g (5,0 mmol) N,N'-Di(1-heptyloctyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4 : 9,10-biscarboximid²⁴) werden analog zu Methode II in 100 ml tert-Butylalkohol gelöst und dann unter Rühren mit 1,68 g (25 mmol) 85 proz. pulverisiertem KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wird zum Sieden erhitzt und das Fortschreiten der Verseifung dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel/ $CHCl_3$). Die Reaktion wird nach 12 min durch Zugabe von 120 ml Eisessig unter Eiskühlung abgebrochen (das Edukt ist dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar — $R_F = 0,82$ mit $CHCl_3$ auf Kieselgel). Nach Zugabe von 50 ml 2 N HCl wird mit einer D-4-Glasfilternutsche abgesaugt und der rotbraune Feststoff mit dest. Wasser neutralgewaschen. Zur Abtrennung von mitentstandenen Perylentetracarbonsäurebis-anhydrid wird das Rohprodukt zweimal mit je 200 ml 10 proz. Kaliumcarbonatlösung aufgekocht und dann mit einer D-4-Glasfilternutsche abgesaugt. Das so erhaltene Rohprodukt wird 8 h bei 100°C getrocknet. Ausb. 1,68 g (52%). Das Rohprodukt wird weiter durch Säulenchromatographie (80 × 4 cm) an Kieselgel mit Chloroform/Eisessig 10 : 1 als Laufmittel gereinigt. Spuren von Verunreinigungen können durch eine erneute Chromatographie mit Chloroform/Triethanolamin 10 : 1 als Laufmittel entfernt werden. Der isolierte Farbstoff wird mit Eisessig versetzt einrotiert und mit Wasser gewaschen. — Ausb. 1,44 g (48%) — Schmp. 316°C — R_F (Kieselgel/ $CHCl_3$) = 0,44 — R_F [Kieselgel; $CHCl_3$ /Eisessig (10 : 1)] = 0,85. — IR (KBr): $\nu = 2972\text{ cm}^{-1}$ (s), 2855 (m), 1771 (s), 1733 (m), 1701 (s), 1660 (s), 1618 (w), 1595 (s),

1579 (m), 1406 (m), 1357 (m), 1321 (s), 1247 (m), 1154 (w), 1142 (w), 1024, 810 (s), 739 (s). — UV (CHCl₃) λ_{\max} (ϵ) = 455 nm (17 350), 485 (46 255), 522 (70 380). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 528 nm, 570. — MS (70 eV): m/z (%) = 602 (14, M⁺), 601 (34), 404 (4), 391 (100), 347 (16), 319 (13). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,8 (t, 6 H), 1,25 (m, 20 H), 1,85 (m, 2 H), 2,22 (m, 2 H), 5,15 (m, 1 H), 8,60 (m, 8 H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): 159,85, 136,33, 133,54, 133,46, 131,79, 131,24, 129,47, 126,74, 126,49, 123,87, 123,07, 118,99, 54,94, 32,35, 31,77, 29,47, 29,19, 26,96, 22,58, 14,02.

C₃₉H₃₉NO₅ (601,7)

Ber.:

C 77,84; H 6,53; N 2,33

Gef.:

C 78,04; H 6,64; N 2,54

N-(1-Nonyldecyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid

923 mg (1,00 mmol) N,N'-Di(1-nonyldecyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4 : 9,10-biscarboximid²⁴) werden analog zu Methode II in 50 ml tert-Butylalkohol unter Erwärmen gelöst und dann unter Rühren mit 225 mg (3,41 mmol) 85 proz. KOH versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und der Verlauf der Verseifung dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 13 min kann im Reaktionsgemisch kein Edukt mehr nachgewiesen werden, und die Reaktion wird durch Eiskühlung und Zugabe von 50 ml Eisessig abgebrochen. Es wird mit 25 ml 2 N HCl versetzt, der rotbraune Niederschlag über eine D-4-Glasfritte abgesaugt, mit dest. Wasser gewaschen und bei 100°C 8 h getrocknet. — Ausb. 0,62 g (Rohprodukt). Die weitere Reinigung erfolgt analog zu N-(1-Heptyloctyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid. — Ausb. 330 mg (50,1%). — Schmp. 308°C. — R_F (Kieselgel/CHCl₃) = 0,77. — R_F [Kieselgel; CHCl₃/Eisessig (10 : 1)] = 0,85. — IR (KBr): ν = 2925 cm⁻¹ (s), 2854 (m), 1771 (s), 1733 (s), 1701 (s), 1660 (s), 1617 (w), 1595 (s), 1578 (m), 1406 (s), 1356 (m), 1321 (s), 1267 (w), 1250 (m), 1141 (w), 1124 (m), 1015 (m), 809 (s), 737 (s). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 455 nm (20 690), 486 (48 920), 522 (77 990). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,8 (t, 6 H, 2 CH₃), 1,25 (m, 28 H, 14 CH₂), 1,85 (m, 2 H, CH₂), 2,22 (m, 2 H, CH₂), 5,15 (m, 1 H, CH), 8,62 (m, 8 H, H-Aromat). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 159,87, 154,91, 136,35, 133,57, 133,49, 131,82, 129,48, 126,76, 126,51, 123,87, 123,08, 119,0, 54,93, 32,33, 31,83, 29,50, 29,23, 26,94, 22,61, 14,04. — MS (70 eV): m/z (%) = 657 (19) [M⁺], 404 (2), 391 (66), 347 (12), 319 (9).

C₄₃H₄₇NO₅ (657,9)

Ber.:

C 78,50; H 7,20; N 2,13

Gef.:

C 78,53; H 7,14; N 2,24

N-(1-Decylundecyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid

4,98 g (5,00 mmol) N,N'-Di(1-decylundecyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4 : 9,10-biscarboximid²⁴) werden in 100 ml tert-Butylalkohol gelöst und dann unter Rühren mit 1,12 g (17 mmol) 85 proz. KOH versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und der Verlauf der Verseifung dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 12 min wird die Reaktion durch Eiskühlung und Zugabe von 150 ml Eisessig abgebrochen. Die weitere Reinigung erfolgt analog zu N-(1-Heptyloctyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid. — Ausb. 1,95 g (57%). — Schmp. 302°C. — R_F (Kieselgel/CHCl₃) = 0,80. — R_F [Kieselgel; CHCl₃/Eisessig (10 : 1)] = 0,85. — IR (KBr): ν = 2924 cm⁻¹ (s), 2853 (m), 1772 (s), 1734 (m), 1701 (s), 1660 (s), 1616 (w), 1594 (s), 1577 (m), 1406 (s), 1356 (m), 1319 (s), 1265 (m), 1248 (m), 1140 (w), 1124 (m), 1015 (m), 809 (s), 736 (s). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 455 nm (18 470), 486 (47 840), 522 (77 690). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,8 (t, 6 H, 2 CH₃), 1,25 (m, 32 H, 16 CH₂), 1,85 (m, 2 H, CH₂), 2,22 (m, 2 H, CH₂), 5,15 (m, 1 H, CH), 8,60 (m, 8 H, H-Aromaten). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 159,82, 136,30, 133,50, 133,44, 131,77, 129,46, 123,05, 118,97, 54,94, 32,34, 31,85, 29,55, 29,54, 29,51, 29,27, 26,95, 22,63, 14,04. — MS (70 eV): m/z (%) = 686 (13) [M⁺], 685 (48), 404 (4), 391 (100), 347 (10), 319 (6).

C₄₅H₅₁NO₅ (685,9)

Ber.:

C 78,80; H 7,49; N 2,04

Gef.:

C 78,76; H 7,46; N 2,18

N,N'-Di(2,5-di-tert-butylphenyl)-3-aminoperylen-4 : 9,10-tricarbonsäure-3,4-lactam-9,10-carboximid

3,0 g (3,9 mmol) N,N'-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-3,4 : 9,10-perylentetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid) werden mit 7 g (106 mmol) 85 proz. KOH in einer Mischung aus 60 ml Methanol und 40 ml DMSO 3 h unter Rühren auf 80°C erhitzt. Die Mischung wird danach in 300 ml Wasser gegossen und mit konz. Salzsäure auf pH 3 angesäuert. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur wird das Reaktionsprodukt mit einer G-4-Glasfilternutsche abgesaugt und mehrfach mit dest. Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist. Schließlich wird bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. — Ausb. 2,3 g (79%) tiefvioletter Farbstoff. — R_F (CHCl₃) = 0,89. — IR (KBr): ν = 3065 cm⁻¹ (w), 2962 (m), 2869 (w), 1721 (s), 1705 (s), 1668 (s), 1627 (w), 1584 (s), 1492 (s), 1461 (m), 1402 (m), 1357 (s), 1321 (w), 1286 (w), 1247 (m), 1201 (w), 1169 (w), 1148 (w), 1070 (w), 965 (w), 820 (m), 807 (w), 748 (w), 647 (w). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 328 nm (3,8999), 362 (3,8999), 389 (4,0019), 403 (4,0405), 540 (4,5207). —

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 640 nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,32 [m, 36 H, 4 C(CH₃)₃], 6,73 (d, 1 H), 7,05 (d, J_{4',6'} = 2 Hz, 1 H), 7,15 (d, J_{4',6'} = 2 Hz, 1 H), 7,50 (2dd, J_{3',4'} = 8 Hz, J_{4',6'} = 2 Hz, 2 H), 7,61 (2dd, J_{3',4'} = 8 Hz, J_{4',6'} = 2 Hz, 2 H), 8,30 (m, 2 H), 8,40 (d, 1 H), 8,65 (m, 4 H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 168,3 (s, C=O), 164,7 (s, C=O), 150,8 (s, C-5'), 150,0 (s, C-5''), 146,5 (s, C-1''), 143,8 (s, C-2'), 143,6 (s, C-2''), 136,5 (s), 135,2 (s), 134,2 (s), 132,9 (s), 132,3 (s), 132,0 (d), 131,6 (d), 130,6 (s), 128,7 (d), 128,2 (d), 127,8 (s), 126,9 (s), 126,8 (d), 126,5 (s), 126, (d), 125,2 (s), 124,6 (s), 124,2 (d), 124,1 (s), 123,6 (s), 122,2 (d), 121,6 (s), 120,3 (d), 35,6 (s, C(CH₃)₃), 35,4 (s, C(CH₃)₃), 34,3 (s, C(CH₃)₃), 34,3 (s, C(CH₃)₃), 31,8 (q, C(CH₃)₃), 31,8 (q, C(CH₃)₃), 31,2 (q, 2 C(CH₃)₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 738 (59,8 [M⁺], 681 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃]).

10 C₅₁H₅₀N₂O₃ (739,0)
Ber.:
C 82,89; H 6,84; N 3,79
Gef.:
C 82,82; H 6,84; N 3,86

15 N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-N'-ethyl-2-aminoperylen-4 : 9,10-tricarbonsäure-3,4-lactam-9,10-carboximid

3,0 g (4,9 mmol) N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-N'-ethyl-3,4 : 9,10-perylentetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid) werden völlig analog zu N,N'-Di(2,5-di-tert-butylphenyl)-3-aminoperylen-4 : 9,10-tricarbonsäure-3,4-lactam-9,10-carboximid umgesetzt und aufgearbeitet. — Ausb. 2,0 g (68%) tiefvioletter Farbstoff. — R_F (CHCl₃) = 0,78. — IR (KBr): ν = 3070 cm⁻¹ (w), 2965 (m), 1721 (s), 1694 (s), 1656 (s), 1626 (m), 1585 (s), 1492 (s), 1460 (m), 1403 (m), 1385 (m), 1371 (m), 1251 (m), 1160 (w), 1120 (w), 1072 (m), 950 (w), 848 (w), 820 (w), 806 (m), 752 (w), 741 (m), 650 (w), 583 (w), 522 (w). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 238 nm (3,7764), 362 (3,8022), 389 (3,9123), 403 (3,9554), 540 (4,4432). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 630 nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,29 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1,33 (t, 3 H, CH₃), 1,35 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 4,15 (q, 2 H, CH₂), 6,65 (d, 1 H), 7,30 (d, J_{4',6'} = 2 Hz, 1 H), 7,51 (dd, J_{3',4'} = 8 Hz, J_{4',6'} = 2 Hz, 1 H), 7,62 (d, J_{3',4'} = 8 Hz, 1 H), 8,07 (m, 2 H), 8,15 (t, 2 H), 8,30 (m, 3 H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 168,2 (s, C=O), 163,2 (s, C=O), 150,9 (s, C-5'), 146,4 (s, C-2'), 143,5 (d, C-3'), 135,8 (s), 134,5 (s), 133,9 (s), 132,2 (s), 132,2 (d), 130,8 (d), 129,7 (s), 128,6 (d), 128,4 (d), 126,8 (d), 126,4 (s), 126,1 (s), 126,0 (d), 124,9 (d), 124,2 (s), 123,9 (d), 123,8 (s), 123,0 (s), 121,9 (d), 121,0 (s), 120,0 (d), 108,3 (d, C-11), 35,6 (t, CH₂), 35,4 [s, C(CH₃)₃], 34,4 [s, C(CH₃)₃], 31,8 [q, C(CH₃)₃], 31,3 [q, C(CH₃)₃], 13,4 (q, CH₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 578 (100) [M⁺], 549 (21) [M⁺ - C₂H₅], 521 (22) [M⁺ - C(CH₃)₃], 281,5 (28).

C₃₈H₃₄N₂O₃ (578,7)
Ber.:
35 C 80,94; H 5,92; N 4,84
Gef.:
C 80,67; H 6,02; N 4,66

40 Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9-carbonsäure-10-carbonsäure-kaliumsalz (4)

10,0 g (25,5 mmol) Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bisanhydrid (3) und 40 g (0,61 mol) 85 proz. Kaliumhydroxid werden in 1 l dest. Wasser unter leichtem Erwärmen und Umschwenken gelöst (1–2 h). Die dunkelrote, tannengrün fluoreszierende Lösung wird durch eine Glasfilternutsche mit der Porosität 4 filtriert, dann stark unter Rückfluß gekocht und durch den Rückflußkühler so mit Eisessig versetzt, daß dieser durch den Rücklauf verdünnt wird. Das Zutropfen beginnt mit ca. 1 Tropfen pro Sekunde und wird nach Braunschwarzfärbung der Mischung auf 1 Tropfen in 3 bis 5 Sekunden reduziert und so lange fortgesetzt, bis die Lösung einen pH-Wert von 5 erreicht. Das Fortschreiten und die Vervollständigung der Reaktion wird durch eine Tüpfelprobe auf Filterpapier überprüft. Der braunschwarze Niederschlag bleibt an der Tüpfelstelle und die sich ausbreitende wäßrige Phase darf nur noch schwach fluoreszieren. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 15 min unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird dann abgesaugt, und dreimal mit dest. Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird dann zweimal mit je 1 l dest. Wasser 15 min aufgekocht und abgesaugt. Er wird schließlich zweimal mit Methanol gewaschen und 8 h im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. — Ausb. 10,9 g (95%) (Lit.¹⁷) 98%).

55 C₂₄H₂₉KO₇ (448,4)
Ber.:
C 64,28; H 2,02
Gef.:
C 64,35; H 2,15

60 N-(2,5-Dimethylphenyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid²⁵)

3,9 g (10,0 mmol) Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid werden in einer Mischung aus 5 ml Triethylamin und 100 ml Wasser bei 90°C gelöst. Nach Zugabe von 1,2 g (9,9 mmol) 2,5-Dimethylanilin wird mit Eisessig ein pH-Wert zwischen 6,3 und 6,6 eingestellt. Es wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt und dabei der angegebene pH-Bereich durch Zutropfen von weiterem Eisessig aufrechterhalten. Insgesamt werden 30 ml Eisessig verbraucht. Nach Beendigung der Umsetzung werden nochmals 20 ml Eisessig zugegeben. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit 2 proz. Salzsäure und dann mit Wasser säurefrei gewaschen. Zur Abtrennung von nicht

umgesetztem Perylentetracarbonsäurebis-anhydrid und mitentstandenen Diimid wird wie folgt verfahren: der feuchte Filterkuchen wird in 150 ml 5 proz. wäßriger Kalilauge bei 90 bis 95°C 2 h gerührt, nach dem Erkalten auf 20 bis 25°C abgesaugt und mit 5 proz. wäßriger Kalilauge bis zum farblosen Filtratablauf gewaschen. Der Filterkuchen wird anschließend mit heißem Wasser behandelt, wobei das Dikaliumsalz des N-(2,5-Dimethylphenyl)-perylene-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid mit tief rotvioletter Farbe in Lösung geht. Das unlösliche Diimid wird durch Filtration abgetrennt und das Anhydrid-Imid durch Ansäuern ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. — Ausb. 1,7 g (33%). — R_F (Kieselgel/ CHCl_3) = 0,30. — IR (KBr): ν = 3048 cm^{-1} (w), 2925 (w), 1773 (s), 1735 (s), 1706 (s), 1664 (s), 1620 (w), 1594 (s), 1579 (m), 1507 (m), 1405 (s), 1366 (s), 1324 (s), 1296 (w), 1276 (w), 1247 (s), 1185 (w), 1154 (w), 1125 (w), 1026 (s), 860 (w), 809 (s), 798 (w), 770 (w), 736 (w), 650 (w). — UV (CHCl_3): λ_{max} = 428 nm, 455, 485, 520. — Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 542 nm, 570. — MS (70 eV): m/z (%) = 495 (32) [M^+], 480 (19) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 479 (48), 478 (100) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 463 (2), 450 (1).

$\text{C}_{32}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ (495,5)

Ber.:

C 77,56; H 3,45; N 2,82

Gef.:

C 77,27; H 3,41; N 2,56

Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid

5,61 g (12,5 mmol) Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9-carbonsäure-10-carbonsäure-kaliumsalz (4) werden unter Rühren in 70 ml einer auf 0–5°C gekühlte 3 proz. Ammoniaklösung eingetragen (vgl. Lit.¹⁷) und anschließend 2 h bei 90°C nachbehandelt. Danach werden 16 g 25 proz. Kaliumcarbonatlösung. Es wird noch 1 h bei 90°C gerührt und nach dem Abkühlen auf Raumtemp. abgesaugt und mit 2 proz. Kaliumcarbonatlösung gewaschen bis das Filtrat farblos abläuft. Der Rückstand wird in 325 g 10 proz. KOH bei 95°C gelöst und durch Filtration durch eine Glasfilternutsche der Porosität 4 von Resten an Bisimid befreit. Durch Ansäuern mit 2 N HCl und Abfiltrieren wird das Anhydrid-Imid als braunrotes Pulver erhalten. Es wird zur weiteren Reinigung in einer Mischung aus 100 ml dest. Wasser und 10 ml Triethylamin gelöst (20 min Rückflußkochen), filtriert und durch Ansäuern mit 2 N HCl gefällt. Es wird mit einer D-4-Glasfilternutsche abgesaugt, mehrfach mit dest. Wasser gewaschen und 24 h bei 130°C im Trockenschrank getrocknet (zur Hochreinigung kann noch im Vakuum bei 0,001 Torr und 360°C sublimiert werden). — Ausb. 3,8 g (78%). — R_F (DMF) = 0,21. — IR (KBr): ν = 3061 cm^{-1} (m), 1779 (s), 1758 (s), 1731 (s), 1696 (s), 1618 (w), 1594 (s), 1507 (w), 1427 (w), 1403 (m), 1371 (m), 1319 (s), 1271 (s), 1230 (w), 1180 (w), 1153 (w), 1143 (w), 1035 (w), 1023 (m), 860 (w), 810 (m), 736 (m), 655 (m), 454 (m). — UV (CHCl_3): λ_{max} = 455 nm, 483, 517. — Fluoreszenz (DMF): λ_{max} = 535 nm, 578. — MS (70 eV): m/z (%) = 391 (100) [M^+], 363 (13) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 347 (11) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2$], 319 (15), 275 (5), 248 (9).

$\text{C}_{24}\text{H}_9\text{NO}_5$ (391,3)

Ber.:

C 73,66; H 2,32; N 3,58

Gef.:

C 73,58; H 2,61; N 3,61

N,N'-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-3,4 : 9,10-perylen-tetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid)

Die Darstellung und Reinigung erfolgt völlig analog zu Lit.⁵. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 164,4 (s, C=O), 150,2 (s, C-5'), 143,8 (s, C-3'), 135,0 (s, C-3), 132,6 (s, C-1'), 131,8 (d, C-2), 129,9 (s, C-3a), 128,8 (d, C-3'), 127,7 (d, C-4'), 126,8 (s, C-1a), 126,3 (d, C-6'), 123,8 (s, C-1b), 123,3 (d, C-1).

N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-3,4 : 9,10-perylen-tetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid)

1,0 g (1,7 mmol) Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid werden mit 2,05 g (10,0 mmol) 2,5-Di-tert-butylanilin, 330 mg Zn (OAc)₂ und 5 ml Chinolin 2 h auf 220°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Mischung in 60 proz. Ethanol suspendiert und 2 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Der Feststoff wird über einen D-4-Glasfiltertiegel abgesaugt, mit 96 proz. Ethanol gewaschen und bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt mit Wasser/Triethylamin (10 : 1) unter Rückfluß gekocht, wobei Spuren des Ausgangsmaterials in Lösung gehen. Das Produkt wird abgesaugt, bei 120°C im Trockenschrank getrocknet und aus Toluol extraktiv⁵ umkristallisiert. Ausb. 1,3 g (88%). — R_F (DMF) = 0,22. — IR (KBr): ν = 3067 cm^{-1} (w), 2964 (m), 1706 (s), 1668 (s), 1594 (s), 1588 (m), 1507 (w), 1437 (w), 1407 (m), 1357 (s), 1347 (s), 1269 (m), 1248 (w), 811 (m), 656 (w), 501 (w). — UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 430 nm (3,7571), 457 (4,2886), 488 (4,7209), 525 (4,9446). — Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 535 nm, 574. — ^1H -NMR (CHCl_3): δ = 1,29 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1,35 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 7,05 (d, $\text{J}_{4',6'} = 2$ Hz, 1 H), 7,42 (dd, $\text{J}_{3,4'} = 8$ Hz, $\text{J}_{4',6'} = 2$ Hz, 1 H), 7,55 (d, $\text{J}_{3,4'} = 8$ Hz, 1 H), 8,76 (m, 8 H). — MS (70 eV): m/z (%) = 578 (2) [M^+], 563 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 521 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 507 (4).

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ (578,7)

Ber.:

C 78,87; H 5,23; N 4,84

Gef.:

C 78,64; H 5,30; N 4,88

N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-N'-ethyl-3,4 : 9,10-perylentetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid)

- 2,9 g (4,8 mmol) N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-3,4 : 9,10-perylentetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid) werden mit 11,0 (101 mmol) Ethylbromid und 9,0 g (65,1 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 100 ml wasserfreiem DMF 16 h gerührt und anschließend 2 h auf 80°C erhitzt. Das Gemisch wird in 400 ml dest. Wasser gegossen, mit 2 N HCl angesäuert und 30 min gerührt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, dreimal mit dest. Wasser gewaschen, bei 120°C im Trockenschrank getrocknet, extraktiv⁵⁾ aus Toluol umkristallisiert und im Vakuum bei 80°C und 0,001 Torr 4 h getrocknet. — Ausb. 1,2 g (40%). — R_F (Kieselgel/CHCl₃) = 0,10. — IR (KBr): ν = 3065 cm⁻¹ (w), 2964 (m), 1700 (s), 1664 (s), 1616 (w), 1502 (w), 1458 (w), 1439 (w), 1404 (m), 1361 (s), 1342 (s), 1255 (m), 1202 (w), 1179 (w), 1152 (w), 1124 (w), 1050 (w), 962 (w), 911 (m), 748 (w), 650 (w), 498 (w), 431 (w). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 430 nm (3,8765), 458 (4,3351), 488 (4,7605), 524 (4,9841). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 537 nm, 577. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,29 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1,35 [t, J = 8 Hz, 3 H, CH₃], 1,38 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 4,24 (q, J = 8 Hz, 2 H, CH₂), 7,05 (d, J_{4',6'} = 2 Hz, 1 H), 7,43 (dd, J_{3',4'} = 8 Hz, J_{4',6'} = 8 Hz, 1 H), 7,54 (d, J_{3',4'} = 8 Hz, 1 H), 8,76 (m, 8 H). — MS (70 eV): m/z (%) = 606 (0,3) [M⁺], 591 (1,4) [M⁺ - CH₃], 577 (0,3) [M⁺ - C₂H₅], 562 (0,8) [M⁺ - CO₂], 549 (100) [M⁺ - C₄H₈], 535 (8,8).

C₄₀H₃₄N₂O₄ (606,7)

- Ber.:
C 79,19; H 5,65; N 4,62
Gef.:
C 79,08; H 5,64; N 4,45

N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-N'-(2-hydroxyethyl)-3,4 : 9,10-perylentetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid)

- 2,0 g (3,4 mmol) N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-3,4 : 9,10-perylentetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid) werden mit 14,0 g (112 mmol) Ethylenbromhydrin und 13 g (94 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 100 ml wasserfreiem DMF 24 h bei 100°C gerührt (Rückflußkühler). Das Gemisch wird nach dem Erkalten in 50 ml dest. Wasser gegossen, unter Rühren mit 2 N HCl angesäuert und 30 min weiter gerührt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, dreimal mit dest. Wasser gewaschen, bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. — Ausb. 0,5 g (24%). — R_F (Kieselgel/Dioxan) = 0,87. — IR (KBr): ν = 3150 cm⁻¹ (m), 2964 (m), 1699 (s), 1664 (s), 1616 (w), 1595 (s), 1579 (m), 1507 (w), 1437 (w), 1404 (m), 1358 (s), 1345 (s), 1252 (m), 1172 (w), 825 (w), 811 (m), 748 (w), 651 (w), 501 (w), 431 (w). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 430 nm (3,5867), 457 (4,2399), 488 (4,6944), 525 (4,9267). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 538 nm, 578. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,29 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1,35 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 4,05 (t, J = 6 Hz, 2 H), 4,52 (t, J = 6 Hz, 2 H), 7,07 (d, J_{4',6'} = 2 Hz, 1 H), 7,48 (dd, J_{3',4'} = 8 Hz, J_{4',6'} = 2 Hz, 1 H), 7,58 (d, J_{3',4'} = 8 Hz, 1 H), 8,67 (m, 8 H). — MS (70 eV): m/z (%) = 578 (1,8) [M⁺], 563 (4,2) [M⁺ - CH₃], 521 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃], 507 (3,6).

C₄₀H₃₄N₂O₅ (622,7)

- Ber.:
C 77,15; H 5,50; N 4,50
Gef.:
C 77,05; H 5,48; N 4,21

N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-N'-(3-cyanophenyl)-3,4 : 9,10-perylentetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid)

- 3,5 g (6,0 mmol) N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-3,4 : 9,10-perylentetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid) werden mit 1,4 g (12 mmol) 3-Aminobenzonitril, 330 mg Zinkacetat und 5 ml Chinolin 3 h unter Stickstoff auf 200°C erhitzt. Das Gemisch wird nach dem Erkalten mit 60 proz. Ethanol suspendiert und 16 h bei Raumtemp. stehengelassen. Der ausgefallene Feststoff wird mit einer D-4-Glasfilternutsche abgesaugt, mit 96 proz. Ethanol gewaschen, zweimal mit 10 proz. Kaliumcarbonatlösung ausgekocht und dann mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 130°C im Trockenschrank wird aus Ethanol extraktiv⁵⁾ umkristallisiert. — Ausb. 2,6 g (63%). — R_F (Kieselgel/CHCl₃) = 0,46. — IR (KBr): ν = 3070 cm⁻¹ (w), 2965 (w), 2195 (w), 1707 (s), 1669 (s), 1653 (w), 1636 (w), 1594 (s), 1579 (m), 1520 (w), 1480 (w), 1432 (w), 1404 (m), 1356 (s), 1347 (s), 1255 (m), 1200 (w), 1175 (w), 1148 (w), 1125 (w), 975 (w), 811 (m), 800 (w), 750 (w), 650 (w), 501 (w). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 430 nm (3,8812), 458 (4,3583), 490 (4,7562), 525 (4,9746). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 542 nm, 577. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,29 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1,35 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 7,06 (d, J_{4',6'} = 2 Hz, 1 H), 7,48 (dd, J_{3',4'} = 8 Hz, J_{4',6'} = 2 Hz, 1 H), 7,61 (d, J_{3',4'} = 8 Hz, 1 H), 7,66 (d, 1 H), 7,71 (s, 1 H), 7,71 (t, J = 7 Hz, 1 H), 7,81 (s, 1 H), 8,75 (m, 8 H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 164,2 (s, C=O), 163,2 (s, C=O), 155,8, 151,2, 150,2, 143,7, 135,9, 135,5, 134,6, 133,6, 132,7, 132,5, 132,1, 131,8, 130,2, 129,8, 128,8, 127,8, 126,8, 126,4, 124,1, 123,6, 123,2, 122,9, 117,8, 113,8, 112,3, 111,8, 111,3, 35,6 (s, C(CH₃)₃), 34,3 (s, C(CH₃)₃), 31,8 (q, C(CH₃)₃), 31,2 (q, C(CH₃)₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 679 (2,4) [M⁺], 622 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃], 592 (3,65).

C₄₅H₃₃N₃O₄ (679,8)

- Ber.:
C 79,51; H 5,92; N 6,18
Gef.:

C 79,40; H 4,80; N 6,10

N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-N'-(4-aminobutyl)-3,4 : 9,10-perylentetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid)

1,0 g (1,7 mmol) N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-3,4 : 9,10-perylentetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid) werden mit 30 ml (300 mmol) 1,4-Diaminobutan und 60 ml Benzol 2 h unter Rückfluß gekocht. Dann werden 90 ml Chloroform zugegeben, und es wird mehrfach mit dest. Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittelgemisch wird abdestilliert und der Rückstand über Phosphorpentoxid getrocknet. — Ausb. 1,0 g (89%). — R_F [Kieselgel; HCO₂H/Aceton/CHCl₃ (1 : 1 : 4)] = 0,78. — IR (KBr): ν = 3048 cm⁻¹ (w), 2960 (m), 2868 (w), 1696 (s), 1653 (s), 1594 (s), 1577 (m), 1559 (w), 1506 (w), 1482 (w), 1457 (w), 1437 (w), 1403 (m), 1356 (s), 1345 (s), 1254 (m), 1203 (w), 1177 (w), 1165 (w), 815 (w), 811 (s), 795 (w), 749 (m), 735 (w), 651 (w). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 435 nm (3,8024), 458 (4,2106), 490 (4,6017), 528 (4,8067). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 530 nm, 573. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,25 (s, 2 H, NH₂), 1,29 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1,35 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1,63 [quint, 4 H, C(CH₂)₂], 2,82 (t, 2 H, CH₂), 4,23 (t, 2 H, CH₂), 7,12 (d, J_{3',4'} = 2 Hz, 1 H), 7,52 (dd, J_{3',4'} = 8 Hz, J_{4',5'} = 2 Hz, 1 H), 7,61 (d, J_{3',4'} = 8 Hz, 1 H), 8,66 (m, 8 H). — MS (70 eV): m/z (%) = 649 (9,6) [M⁺], 631 (17,4) [M⁺ - H₂O], 592 (51) [M⁺ - C(CH₃)₃], 574 (100), 521 (29,7).

1,4-Bis[N-(2,5-di-tert-butylphenyl)-N'-yl-3,4 : 9,10-perylentetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid)]butan

Zu einer Lösung von 1,0 g (1,7 mmol) N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-3,4 : 9,10-perylentetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bis(dicarboximid) in 60 ml Benzol werden 3 ml (30 mmol) 1,4-Diaminobutan gegeben. Es wird 2 h unter Rückfluß gekocht, das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. — Ausb. 1,0 g (98%). — R_F [Kieselgel; HCOOH/Aceton/CHCl₃ (1 : 1 : 4)] = 0,81. — IR (KBr): ν = 3065 cm⁻¹ (w), 2994 (m), 2875 (w), 1698 (s), 1662 (s), 1594 (s), 1579 (m), 1506 (w), 1457 (w), 1437 (m), 1404 (s), 1385 (s), 1356 (s), 1348 (s), 1252 (m), 1203 (w), 1179 (w), 1166 (w), 1125 (w), 970 (w), 811 (s), 749 (m), 734 (w), 650 (w). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 435 nm (3,9989), 460 (4,5248), 490 (4,9531), 528 (5,1315). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 535 nm, 575. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,30 [C(CH₃)₃], 1,63, 4,23, 7,12, 7,52, 7,61, 8,66. — MS (70 eV): m/z (%) = 1211 (0,3) [M⁺ + 1], 1210 (0,1) [M⁺], 1153, 34 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃], 578,24 (13,8), 577,28 (34,2), 521,17 (7,3).

C₈₀H₆₆N₄O₈ (1211,4)

Ber.:

C 79,32; H 5,49; N 4,62

Gef.:

C 78,93; H 5,63; N 4,71

N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid

2,0 g (6,2 mmol) Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid werden mit 4,0 g (19,5 mmol) 2,5-Di-tert-butylanilin in 300 ml Eisessig 6 h unter Rückfluß gekocht²⁶). Nach Erkalten der Lösung wird das ausgefallene Naphthalimid abgesaugt und das Filtrat auf dest. Wasser gegeben. Das dabei auskristallisierende Produkt wird über eine Glasfiternutsche Porosität 4 abgesaugt. Die Substanz wird getrocknet, anschließend über eine Kieselgel-Säule (100 × 4 cm) mit Chloroform chromatographiert, aus n-Heptan umkristallisiert und bei 0,001 Torr und 80°C 4 h getrocknet. — Ausb. 0,5 g (13%). — Schmp. 255°C. — R_F [Kieselgel/CHCl₃] = 0,88. — IR (KBr): ν = 3065 cm⁻¹ (w), 2963 (s), 2869 (w), 1709 (s), 1670 (s), 1627 (w), 1587 (s), 1510 (w), 1434 (w), 1398 (m), 1393 (m), 1356 (s), 1237 (s), 1202 (w), 1192 (m), 1152 (w), 1130 (w), 1075 (w), 1072 (w), 1027 (w), 970 (w), 904 (m), 873 (w), 850 (w), 835 (w), 820 (w), 780 (s), 728 (w), 670 (w), 630 (w), 528 (w), 510 (w). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 323 nm (4,0483), 334 (4,1585), 350 (4,0941). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,28 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1,30 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 6,93 (d, 1 H), 7,35 (q, 1 H), 7,53 (d, 1 H), 7,65 (t, 2 H), 8,23 (d, 2 H), 8,60 (d, 2 H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 165,1 (s, C=O), 150,0 (s, C-5'), 143,8 (s, C-2'), 134,0 (d, C-2), 132,9 (s, C-1'), 131,9 (s, C-1), 131,6 (d, C-4), 128,7 (d, C-3'), 127,8 (d, C-4'), 127,0 (d, C-3), 126,1 (d, C-6'), 123,2 (s, C-4a), 35,5 (s, C(CH₃)₃), 34,2 [s, C(CH₃)₃], 31,7 [q, C(CH₃)₃], 31,2 [q, C(CH₃)₃]. — MS (70 eV): m/z (%) = 385 (2) [M⁺], 370 (8) [M⁺ - CH₃], 328 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃], 313 (7).

C₂₆H₂₇NO₂ (385,5)

Ber.:

C 81,01; H 7,06; N 3,63

Gef.:

C 81,22; H 7,33; N 3,54

¹) W. Herbst, K. Hunger, Industrielle Organische Pigmente, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1987.²) Hoechst AG (Erf. G. Geissler und H. Remy) D. O. S. 11 130 099 (24. 10. 1959), [Chem. Abstr. 57 (1962) P11 346 f].³) H. Langhals, D. O. S. 30 16 764 (30. 4. 1980) [Chem. Abstr. 96 (1982) 70 417x].⁴) A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, Chem. Ber. 115 (1982) 2927.⁵) H. Langhals, Chem. Ber. 118 (1985) 4641.⁶) S. Demmig, H. Langhals, Chem. Ber. 121 (1988) 225.⁷) H. Langhals, D. O. S. 37 03 495 (5. 2. 1987) [Chem. Abstr. 110 (1989) 59 524 s].⁸) H.-G. Löhmannsröben, H. Langhals, Appl. Phys. B48 (1989) 449.⁹) E. M. Elbeid, S. A. El-Daly, H. Langhals, J. Phys. Chem. 92 (1988) 4565.¹⁰) M. Sadrai, G. R. Bird, Opt. Commun. 51 (1984) 62.

- ¹¹⁾ H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28 (1980) 716.
- ¹²⁾ H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 320 (1985) 361.
- ¹³⁾ H. Langhals, Chem. Ind. (Düsseldorf) 37 (1985) 470.
- ¹⁴⁾ H. Langhals, H. Schott, R. A. Schwendener, D. O. S. 39 35 257.9 (23. 10. 1989).
- ¹⁵⁾ Hoechst AG (Erf. E. Spitschka, H. Tröster) D. O. S. 34 36 206 (3. 10. 1984) [Chem. Abstr. 105 (1986) P192 870q].
- ¹⁶⁾ Hoechst AG (Erf. E. Spitschka, H. Tröster) D. O. S. 34 36 209 (3. 10. 1984) [Chem. Abstr. 106 (1986) P6430u].
- ¹⁷⁾ H. Tröster, Dyes and Pigm. 4 (1983) 171.
- ¹⁸⁾ Hoechst AG (Erf. E. Spitschka, H. Tröster) D. O. S. 30 08 420 (5. 3. 1980) [Chem. Abstr. 96 (1982) P8149h].
- ¹⁹⁾ Y. Nagao, T. Misono, Dyes and Pigm. 5 (1984) 171.
- ²⁰⁾ Y. Nagao, T. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54 (1984) 1191.
- ²¹⁾ Y. Nagao, T. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52 (1979) 1191.
- ²²⁾ Y. Nagao, T. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54 (1984) 1269.
- ²³⁾ H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, Spectrochim. Acta, 44A (1988) 1189.
- ²⁴⁾ Heinz Langhals, Stefan Demmig, D. O. S. 40 07 618.0 (10. 3. 1990).
- ²⁵⁾ Hoechst AG (Erf. E. Spietschka, H. Tröster) D. O. S. 33 09 060 (14. 3. 1983) [Chem. Abstr. 102 (1984) 63 604v].
- ²⁶⁾ R. W. Middleton, J. R. Parrick, J. Heterocyclic Chem. 23 (1986) 849.

Die Perylenfarbstoffe, Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisimide, (1) zeichnen sich durch ihre ungewöhnlich große Lichtechtheit und chemische Beständigkeit aus und werden technisch als Pigmentfarbstoffe eingesetzt¹⁾. Die für Pigmente gewünschte Schwerlöslichkeit der Farbstoffe steht aber ihrer Anwendung in homogener Lösung im Wege, so daß auch ihre starke Fluoreszenz in Lösung erst spät erkannt wurde²⁾. Die hier störende Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln kann durch Einführen von mit tert.-Butylgruppen³⁾ substituierten Arylresten (z. B. 1, R₁ = R₂ = 2,5-Di-tert-butylphenyl)^{4, 5)} oder langkettigen sekundären Resten^{6, 7)} beseitigt werden. Die Farbstoffe weisen dann eine erstaunlich hohe Lichtechtheit auf und können als hoch lichtechte Laserfarbstoffe^{8, 9, 10)}, in Fluoreszenz-Solarkollektoren¹¹⁾, als Tracer in hochempfindlichen analytischen Nachweisverfahren^{12, 13)} oder Fluoreszenz-Immuntests¹⁴⁾ eingesetzt werden.

Patentansprüche

- 30 . Perylenfarbstoffe der allgemeinen Formel 1, mit jeweils zwei unterschiedlichen Restenden Resten R₁ und R₂, wobei R₁ und R₂ für Wasserstoff, oder Wasserstoff und ein bis zwei isocyclische aromatische Reste, dann vorzugsweise mono- bis tetracyclische, insbesondere mono- oder bicyclische Reste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphthyl stehen. Bedeuten R₁ oder R₂ einen heterocyclischen aromatischen Rest, dann vorzugsweise einen mono- bis tricyclischen Rest. Diese Reste können rein heterocyclisch sein oder einen heterocyclischen Ring und einen oder mehrere ankondensierte Benzolringe enthalten. Beispiele von heterocyclischen aromatischen Resten sind Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Furanyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Chinolyl, Isochinolyl, Coumarinyl, Benzofuranlyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Dibenzfuranlyl, Benzothiophenyl, Dibenzothiophenyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Indazolyl, Benzthiazolyl, Pyridazinyl, Cinnolyl, Chinazolyl, Chinoxalyl, Phthalazinyl, Phthalazindionyl, Phthalimidyl, Chromonyl, Naphtholactamyl, Benzopyridonyl, ortho-Sulfobenimidyl, Maleinimidyl, Naphtharidinyl, Benzimidazolonyl, Benzoxazolonyl, Benzthiazolonyl, Benzthiazolonyl, Chinazolonyl, Pyrimidyl, Chinoxalonyl, Phthalazonyl, Dioxapyridinyl, Pyridonyl, Isochinolonyl, Isothiazolyl, Benzisoxazolyl, Benzisothiazolyl, Indazolonyl, Acridinyl, Acridonyl, Chinazolidionyl, Benzoxazindionyl, Benzoxazinonyl und Phthalimidyl. Sowohl die isocyclischen wie die heterocyclischen aromatischen Reste können die üblichen nicht wasserlöslich machenden Substituenten aufweisen, wie
- 45 a) Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.
- b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht-wasserlöslich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, —OCOR₃, —OR₄, —OCOOR₃, —CON(R₄)(R₅) oder —OCONHR₃, worin R₃ Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder —O-Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, R₄ und R₅ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C₃- bis C₂₄-Cycloalkyl, bevorzugt C₅-, C₆-, C₁₂-, C₁₅-, C₁₆-, C₂₀- und C₂₄-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder —O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R₄ und R₅ zusammen mit jeweils einem der anderen Reste R₂ bis R₄ einen 5—6gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder —O-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthiazolyl-, 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinolyl- oder 1-, 3-, 4-, 6-, oder 8-Isochinolylreste. Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt oder unverzweigt sein und vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.
- 65 Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 8-Pentadecyl, 9-Heptadecyl, 10-Nonadecyl, 11-Heneicosyl, 12-Tricosyl, 13-Pentacosyl, 14-Heptacosyl, 15-Nonacosyl, 16-Hentriacontyl, 17-Tritriacontyl, 18-Pentatriacontyl, 19-Heptatriacontyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydrox-

ymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl.

c) die Gruppe $-OR_6$, worin R_6 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl, C_3 bis C_{24} -Cycloalkyl, bevorzugt C_5 -, C_6 -, C_{12} -, C_{15} -, C_{16} -, C_{20} -, und C_{24} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder $-O$ -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von R_6 vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atomen haben. Als Beispiele von R_6 seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 8-Pentadecyl, 9-Heptadecyl, 10-Nonadecyl, 11-Heneicosyl, 12-Tricosyl, 13-Pentacosyl, 14-Heptacosyl, 15-Nonacosyl, 16-Hentriacontyl, 17-Tritriacontyl, 18-Pentatriacontyl, 19-Heptatriacontyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclo-dodecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl oder Pyranyl-methyl.

e) Die Cyanogruppe.

f) Die Gruppe der Formel $-N(R_4)(R_5)$, worin R_4 und R_5 die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, Isopropyl-amino, 2-Hydroxyethylamino, 2-Hydroxypropylamino, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclododecylamino, Cyclopentadecylamino, Cycloheptadecylamino, Cycloeicosanyl-amino, Cyclotetracosanyl-amino, Phenylamino, N-Methylphenylamino, Benzylamino, Dibenzyl-amino, Piperidyl oder Morpholyl.

g) Die Gruppe der Formel $-COR_3$, worin R_3 die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R_3 seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 8-Pentadecyl, 9-Heptadecyl, 10-Nonadecyl, 11-Heneicosyl, 12-Tricosyl, 13-Pentacosyl, 14-Heptacosyl, 15-Nonacosyl, 16-Hentriacontyl, 17-Tritriacontyl, 18-Pentatriacontyl, 19-Heptatriacontyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclo-dodecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl.

h) Die Gruppe der Formel $-N(R_7)COR_3$, worin R_3 die unter b) angegebene Bedeutung hat, R_7 Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 8-Pentadecyl, 9-Heptadecyl, 10-Nonadecyl, 11-Heneicosyl, 12-Tricosyl, 13-Pentacosyl, 14-Heptacosyl, 15-Nonacosyl, 16-Hentriacontyl, 17-Tritriacontyl, 18-Pentatriacontyl, 19-Heptatriacontyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder $-O$ -Alkyl substituiertes Phenyl, beispielsweise o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclo-dodecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl. In den Definitionen von R_7 vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele seien genannt: Acetyl-amino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoylamino, p-Chlorbenzoylamino, p-Methylbenzoylamino, N-Methylacetamino, N-Methylbenzoylamino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phthalimido.

i) Die Gruppe der Formel $-N(R_6)COOR_3$, worin R_3 und R_6 die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen $-NHCOOCH_3$, $-NHCOOC_2H_5$, oder $-NHCOOC_6H_5$ genannt.

j) Die Gruppe der Formel $-N(R_6)CON(R_4)(R_5)$, worin R_4 , R_5 und R_6 die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4'-Dimethylphenylureido.

k) Die Gruppe der Formel $NHSO_2R_3$, worin R_3 die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Tolylsulfonylamino oder 2-Naphthylsulfonylamino.

l) Die Gruppen der Formel $-SO_2R_3$ oder $-SOR_3$, worin R_3 die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.

m) Die Gruppe der Formel $-SO_2OR_3$, worin R_3 die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R_3 seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl.

n) Die Gruppe der Formel $-CON(R_4)(R_5)$, worin R_4 und R_5 die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperidyl-carbamoyl.

o) Die Gruppe der Formel $-SO_2N(R_4)(R_5)$, worin R_4 und R_5 die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfa-

moyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morphylsulfamoyl.

p) Die Gruppe der Formel $-N=N-R_8$, worin R_8 den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von R_8 vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für R_8 seien genannt: die Acetoacetyl-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste.

q) Die Gruppe der Formel $-OCOR_3$, worin R_3 die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R_3 seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.

r) Die Gruppe der Formel $-OCONHR_3$, worin R_3 die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für R_3 seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.

R_1 und R_2 können Wasserstoff und ein bis zwei der folgenden Reste bedeuten:

a) Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.

b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht-wasserlöslich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, $-OCOR_3$, $-OR_4$, $-OCOOR_3$, $-CON(R_4)(R_5)$ oder $-OCONHR_3$, worin R_3 Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder $-O$ -Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, R_4 und R_5 Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C_3 -bis C_{24} -Cycloalkyl, bevorzugt C_5 -, C_6 -, C_{12} -, C_{15} -, C_{16} -, C_{20} - und C_{24} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder $-O$ -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R_4 und R_5 zusammen mit jeweils einem der anderen Reste R_2 bis R_4 einen 5- bis 6gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder $-O$ -Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthiazolyl-, 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinoyl- oder 1-, 3-, 4-, 6-, oder 8-Isochinolylreste.

Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt oder unverzweigt sein und vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 8-Pentadecyl, 9-Heptadecyl, 10-Nonadecyl, 11-Heneicosyl, 12-Tricosyl, 13-Pentacosyl, 14-Heptacosyl, 15-Nonacosyl, 16-Hentriacontyl, 17-Tritriacontyl, 18-Pentatriacontyl, 19-Heptatriacontyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl.

c) Die Gruppe $-OR_6$, worin R_6 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl, C_3 bis C_{24} -Cycloalkyl, bevorzugt C_5 -, C_6 -, C_{12} -, C_{15} -, C_{16} -, C_{20} - und C_{24} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder $-O$ -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von R_6 vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atome haben. Als Beispiele von R_6 seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 8-Pentadecyl, 9-Heptadecyl, 10-Nonadecyl, 11-Heneicosyl, 12-Tricosyl, 13-Pentacosyl, 14-Heptacosyl, 15-Nonacosyl, 16-Hentriacontyl, 17-Tritriacontyl, 18-Pentatriacontyl, 19-Heptatriacontyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclo-dodecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl oder Pyran-ylmethyl.

e) Die Cyanogruppe.

f) Die Gruppe der Formel $-N(R_4)(R_5)$, worin R_4 und R_5 die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, Isopropylamino, 2-Hydroxyethylamino, 2-Hydroxypropylamino, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclododecylamino, Cyclopentadecylamino, Cyclohexadecylamino, Cycloeicosanylamino, Cyclotetracosanylamino, Phenylamino, N-Methylphenylamino, Benzylamino, Dibenzylamino, Piperidyl oder Morpholyl.

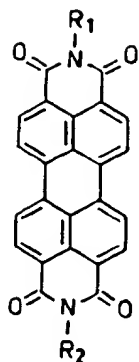
g) Die Gruppe der Formel $-COR_3$, worin R_3 die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R_3 seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 8-Pentadecyl, 9-Heptadecyl, 10-Nonadecyl, 11-Heneicosyl, 12-Tricosyl, 13-Pentacosyl, 14-Heptacosyl, 15-Nonacosyl, 16-Hentriacontyl, 17-Tritriacontyl, 18-Pentatriacontyl, 19-Heptatriacontyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl.

- h) Die Gruppe der Formel $-N(R_7)COR_3$, worin R_3 die unter b) angegebene Bedeutung hat, R_7 Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 8-Pentadecyl, 9-Heptadecyl, 10-Nonadecyl, 11-Heneicosyl, 12-Tricosyl, 13-Pentacosyl, 14-Heptacosyl, 15-Nonacosyl, 16-Hentriacontyl, 17-Tritriacontyl, 18-Pentatriacontyl, 19-Heptatriacontyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, insbesondere unsubstituierte oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, beispielsweise o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl. In den Definitionen von R_7 vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele seien genannt: Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoylamino, p-Chlorbenzoylamino, p-Methylbenzoylamino, N-Methylacetamino, N-Methylbenzoylamino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phthalimido.
- i) Die Gruppe der Formel $-N(R_6)COOR_3$, worin R_3 und R_6 die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen $-NHCOOCH_3$, $-NHCOOC_2H_5$, oder $-NHCOOC_6H_5$ genannt.
- j) Die Gruppe der Formel $-N(R_6)CON(R_4)(R_5)$, worin R_4 , R_5 und R_6 die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4'-Dimethylphenylureido.
- k) Die Gruppe der Formel $-NHSO_2R_3$, worin R_3 die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel seien genannt: Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Tolylsulfonylamino oder 2-Naphthylsulfonylamino.
- l) Die Gruppen der Formel $-SO_2R_3$ oder $-SOR_3$, worin R_3 die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.
- m) Die Gruppe der Formel $-SO_2OR_3$, worin R_3 die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R_3 seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl.
- n) Die Gruppe der Formel $-CON(R_4)(R_5)$, worin R_4 und R_5 die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperdylcarbamoyl.
- o) Die Gruppe der Formel $-SO_2N(R_4)(R_5)$, worin R_4 und R_5 die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholysulfamoyl.
- p) Die Gruppe der Formel $-N=N-R_8$, worin R_8 den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von R_8 vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für R_8 seien genannt: die Acetoacetarylid-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste.
- q) Die Gruppe der Formel $-OCOR_3$, worin R_3 die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R_3 seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.
- r) Die Gruppe der Formel $-OCONHR_3$, worin R_3 die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R_3 seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl.
2. Perylentetracarbonsäure-monoimide-monoanhydride der allgemeinen Formel 2, worin der Rest R die Bedeutung von R_1 von Anspruch 1 hat.
3. Perylenlactamfarbstoffe, 3-Aminoperylen-4 : 9,10-perylen-3,4-lactam-8,10-imide der allgemeinen Formel 6, worin die beiden Reste R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und R_1 und R_2 die unter Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.
4. Perylenblau zu nennende Farbstoffe unbekannter Struktur, die zwei Reste R_1 und R_2 tragen, die die unter Anspruch 1 genannte Bedeutung haben — R_1 und R_2 können gleich oder verschieden sein. Perylenblau sind polare, tief blau gefärbte Substanzen, die bei der Einwirkung der Mischung KOH/Dimethylsulfoxid unter Zusatz von Alkoholen, bevorzugt Methanol, entstehen, wobei darauf geachtet werden muß, daß bei der Aufarbeitung nicht angesäuert wird — die Reaktionsbedingungen sind sonst gleich, wie bei der Darstellung der Perylenlactamfarbstoffe (siehe Anspruch 3).
5. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß Perylenblau aus den Perylenlactamfarbstoffen nach 3 hergestellt wird. Bevorzugte Reagenzien sind dabei KOH/DMSO unter Zusatz eines Alkohols, bevorzugt Methanol.
6. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die unter 1 angegebenen Farbstoffe aus 2 durch Kondensation mit primären Aminen dargestellt werden.
7. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß bei der Kondensation nach Anspruch 6 wasserabspaltende Mittel in bestimmten Medien verwendet werden. Bevorzugte wasserabspaltende Mittel sind Zinkacetat, Bleiacetat oder Dicyclohexylcarbodiimid. Bevorzugte Medien sind Chinolin, geschmolzenes Imidazol, Benzol, Toluol, Pyridin, 2-Picolin, 3-Picolin oder 4-Picolin.
8. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoffe nach Anspruch 2 durch alkalische Verseifung der symmetrischen Perylentetracarbonsäurebisimide (1, $R_1 = R_2$) hergestellt werden.
9. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß als Base bei der Verseifungsreaktion nach 8 KOH oder NaOH verwendet wird, wobei KOH bevorzugt wird.

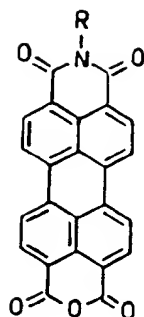
10. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Verseifungsreaktion nach 8 in tert-Butylalkohol oder tert-Amylalkohol durchgeführt wird. Bevorzugt ist tert-Butylalkohol.
11. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Verseifungsreaktion nach 8 in der Mischung Alkohol/Dimethylsulfoxid durchgeführt wird. Bevorzugte Alkohole sind Methanol oder Ethanol, am meisten bevorzugt ist Methanol.
12. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Verseifungsreaktion nach 8 mit einer bestimmten Konzentration an NaOH oder KOH durchgeführt wird.
13. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Verseifungsreaktion nach 9 mit KOH in einer Konzentration von 10 g/100 ml durchgeführt wird. Bevorzugt ist dann eine dünnschichtchromatographische Kontrolle der Reaktion.
14. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Verseifungsreaktion nach 9 mit KOH in einer Konzentration von 1 g/100 ml durchgeführt wird. Bevorzugter Indikator für den Endpunkt der Reaktion ist eine Verfärbung der Reaktionsmischung nach Blauschwarz.
15. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß bei der Verseifungsreaktion nach 8 Nebenprodukte durch Lösen in Essigsäure entfernt werden.
16. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß das Verseifungsprodukt nach 8 mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung zum Entfernen von Nebenprodukten behandelt wird. Bevorzugte Konzentrationen an Kaliumcarbonat sind 0,5 bis 15% am meisten bevorzugt wird 10%.
17. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Verseifungsreaktion nach 8 bei einer bestimmten Temperatur durchgeführt wird. Bevorzugt sind 20 bis 150°C, stärker bevorzugt sind 30 bis 100°C, am meisten bevorzugt ist Rückflußkochen der Mischung.
18. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man die Reinigung der Farbstoffe nach 2 so vornimmt, daß die Rohprodukte in die Triethylammoniumsalze unter Einwirkung von wäßriger Triethylaminlösung überführt, filtriert und mit Säure, bevorzugt verd. Salzsäure, in die Anhydride zurückverwandelt werden.
19. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man die Perylenlactamfarbstoffe nach Anspruch 3 aus Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäure-3,4 : 9,10-bisimiden synthetisiert werden.
20. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man die Perylenlactamfarbstoffe nach 3 aus Perylentetracarbonsäurebisimiden unter Verwendung der Mischung KOH/Methanol/Dimethylsulfoxid synthetisiert.
21. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man zur Darstellung der Perylenlactamfarbstoffe nach 3 die nach Anspruch 5 Perylenblau genannte Verbindung mit Säuren umsetzt, bevorzugt Mineralsäuren, am meisten bevorzugt ist Salzsäure.
22. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man zur Darstellung der Perylenlactamfarbstoffe nach 3 Perylenfarbstoffe 1 mit Alkalien behandelt und dann ohne weitere Reinigung direkt durch Ansäuern in Lactamfarbstoffe überführt.
23. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man die unsymmetrischen Perylenfarbstoffe nach 1 allgemein als Tracer, z. B. in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft verwendet.
24. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man die unsymmetrischen oder symmetrischen (R₁ und R₂ gleich oder verschieden) Perylenlactamfarbstoffe nach 3 allgemein als Tracer, z. B. in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft verwendet.
25. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man die unsymmetrischen Perylenblaufarbstoffe nach 5 allgemein als Tracer, z. B. in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft verwendet.
26. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man für Tracer-Anwendungen nach 23, 24 oder 25 die Farbstoffe kovalent an ein Substrat knüpft.
27. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man für Tracer-Anwendungen nach 23, 24 oder 25 die Farbstoffe 2 zur Verknüpfung mit Substraten mit primären Aminogruppen der Substrate verknüpft.
28. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man für Tracer-Anwendungen nach 23, 24 oder 25 die Farbstoffe über Nebenvalenzen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen an ein Substrat knüpft.
29. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß für Tracer-Anwendungen nach 23, 24 oder 25 die Farbstoffe von einem Substrat eingeschlossen werden — Beispiele sind etwa Cyclodextrine.
30. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß für Tracer-Anwendungen nach 23, 24 oder 25 die Farbstoffe über ihre Absorption erkannt oder quantitativ nachweist.
31. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß für Tracer-Anwendungen nach 23, 24 oder 25 die Farbstoffe über ihre Fluoreszenz erkannt oder quantitativ nachweist.
32. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß für Tracer-Anwendungen nach 23, 24 oder 25 die Farbstoffe für den Nachweis ihrer Fluoreszenz mit Laserstrahlen angeregt werden.
33. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß für Tracer-Anwendungen nach 23, 24 oder 25 die Farbstoffe in synthetische Polymere eingelagert werden.
34. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß für Tracer-Anwendungen nach 23, 24 oder 25 die Farbstoffe an Biopolymere knüpft. Beispiele für Biopolymere sind Enzyme oder Antikörper, hier speziell bevorzugt monoklonale Antikörper.
35. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß für Tracer-Anwendungen nach 23, 24 oder 25 die Farbstoffe an Liposomen geknüpft werden.
36. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1 als Farbmittel und Pigmente. Beispiele sind Verwendungen in Lacken, Papierfarben, Druckfarben.
37. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 2 als Farbmittel und Pigmente. Beispiele sind Verwendungen in Lacken, Papierfarben, Druckfarben.
38. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 3 als Farbmittel und Pigmente. Beispiele sind Verwendungen in

- Lacken, Papierfarben, Druckfarben.
39. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 5 als Farbmittel und Pigmente. Beispiele sind Verwendungen in Lacken, Papierfarben, Druckfarben.
40. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Fluoreszenzfarbstoffe in hochempfindlichen Nachweisverfahren (siehe C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 320(1985) 361).
41. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Fluoreszenzfarbstoffe in Szintillatoren.
42. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in optischen Lichtsammelsystemen.
43. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenz-Solarkollektoren (siehe H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28(1980) 716).
44. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenz-aktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur, Elektronik 26(1977) 6).
45. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen.
46. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Materialprüfung, z. B. bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen.
47. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen.
48. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Photoleitern.
49. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Trockenkopiersystemen, Laserdruckern und anderen Aufzeichnungssystemen (Xerox-Verfahren).
50. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in fotografischen Verfahren.
51. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, bei denen die Anregung durch Elektronen, Ionen oder UV-Strahlung erfolgt, z. B. in Fluoreszenzanzeigen, Braunschen Röhren oder in Leuchtstoffröhren.
52. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern z. B. in Form einer Epitaxie.
53. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Chemilumineszenzsystemen, z. B. in Chemilumineszenz-Leuchstäben, in Lumineszenzimunessays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren.
54. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Signalfarben, bevorzugt zum optischen Hervorheben von Schriftzügen und Zeichnungen oder anderen graphischen Produkten, zum Kennzeichnen von Schildern und anderen Gegenständen, bei denen ein besonderer optischer Farbeindruck erreicht werden soll.
55. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe für Sicherheitsmarkierungen, bevorzugt Schecks, Scheckkarten, Geldscheine Coupons, Ausweispaapiere und dergleichen, bei denen ein besonderer, unverkennbarer Farbeindruck erzielt werden soll.
56. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Zusatz zu anderen Farben, bei denen eine bestimmte Farbnuance erzielt werden soll, bevorzugt sind besonders leuchtende Farbtöne.
57. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zum Markieren von Gegenständen zum maschinellen Erkennen dieser Gegenstände über die Fluoreszenz, bevorzugt ist die maschinelle Erkennung von Gegenständen zum Sortieren, z. B. für das Recycling von Kunststoffen.
58. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen verwendet werden, bevorzugt sind alphanumerische Aufdrucke oder Barcodes.
59. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Fluoreszenzfarbstoffe zur Frequenzumsetzung von Licht, z. B. um aus kurzwelligem Licht längerwelliges, sichtbares Licht zu machen.
60. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in passiven Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, z. B. passive Anzeigeelemente, Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln.
61. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Ausgangsmaterial für supraleitende organische Materialien.
62. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe für Feststoff-Fluoreszenz-Markierungen.
63. Verwendung der Perylenfarbstoffe nach 1, 3, 2 oder 5 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern, bevorzugt als Fluoreszenzfarbstoffe zur Erzeugung von Laserstrahlen.

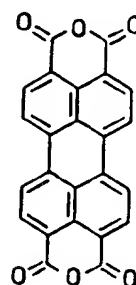
Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



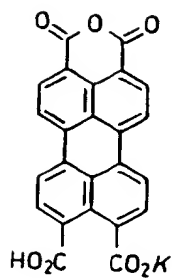
1



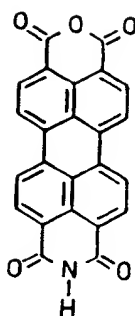
2



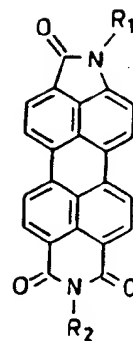
3



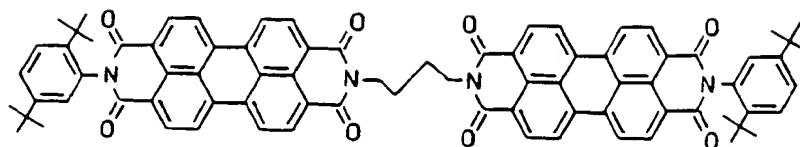
4



5



6



7